

взаимодействие протекает с водой и этанолом. Величина энтальпии имеет тенденцию к росту с увеличением молекулярной массы растворителя. Она зависит и от стерических факторов, что видно при сравнении данных по третбутанолу и н-бутанолу. Молекулы с большей массой и эффективным размером отличает меньшая способность проникать во внутреннюю полость полиоксометаллата.

Таблица

Растворитель	Энтальпия взаимодействия (Дж/г)	Молекулярная масса растворителя (г/моль)
вода	-38,1	18
этанол	-24,3	46,08
изопропанол	10,6	60,11
н-бутанол	0,2	74,14
третбутанол	5,8	74,14
четырёххлористый углерод	2,7	153,83
гексан	11,6	86,18

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 10-03-00799.

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И ЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОВОДИМОСТЬ ПЕРОВСКИТОПОДОБНЫХ ОКСИДОВ

SmBaCo₂O_{6-δ} и SmBaCo_{1.4}Fe_{0.6}O_{6-δ}

Мычинко М.Ю., Волкова Н.Е., Иванов И.Л.

Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Целью настоящей работы явилось исследование кристаллической структуры и электроанспортных свойств перовскитоподобных материалов SmBaCo₂O_{6-δ} и SmBaCo_{1.4}Fe_{0.6}O_{6-δ} в зависимости от температуры.

Синтез образцов для исследования осуществляли по глицерин-нитратной технологии. Заключительный отжиг проводили при температуре 1100°C на воздухе, в течение 120 часов с промежуточными перетираниями в среде этилового спирта и последующим медленным охлаждением до комнатной температуры.

Фазовый состав полученных оксидов контролировали рентгенографически. Идентификацию фаз осуществляли при помощи картотеки JCPDS и программного пакета «freak». Определение параметров элементарных ячеек из дифрактограмм осуществляли с использованием программы «CelRef 4.0», уточнение – методом полнопрофильного анализа Ритвелда в программе «FullProf 2008».

Согласно рентгенографическим данным исследуемые образцы являются однофазными. Рентгенограмма незамещенного кобальтита $\text{SmBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ была проиндексирована в рамках орторомбической ячейки $a_p \times 2a_p \times 2a_p$ (где a_p - параметр ячейки кубического перовскита), пространственной группы $Pnmm$. При введении железа в подрешетку кобальта наблюдается изменение структуры сложных оксидов. Образец $\text{SmBaCo}_{1.4}\text{Fe}_{0.6}\text{O}_{6-\delta}$ кристаллизуется в тетрагональной ячейке ($a_p \times a_p \times 2a_p$) пространственной группы $P4/mmm$.

Методом прямого восстановления образца в токе водорода изменены значения абсолютной кислородной нестехиометрии в исследуемых соединениях. Значения содержания кислорода, приведенные к комнатной температуре, для $\text{SmBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ и $\text{SmBaCo}_{1.4}\text{Fe}_{0.6}\text{O}_{6-\delta}$ составили 5.62 и 5.76 соответственно.

Влияние температуры на кристаллическую структуру оксида $\text{SmBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$, исследовали методом высокотемпературного рентгенографического анализа в температурном интервале $25 \leq T, ^\circ\text{C} \leq 800$ на воздухе. Установлено, что на воздухе при температуре выше 450°C происходит структурный переход от орторомбической к тетрагональной симметрии. Изменение пространственной группы связано с нарушением упорядочения кислородных вакансий, которое наблюдается вблизи $\delta = 5.5$.

Электрическая проводимость материалов $\text{SmBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ и $\text{SmBaCo}_{1.4}\text{Fe}_{0.6}\text{O}_{6-\delta}$ была измерена 4-х контактным методом в температурном интервале $400 \leq T, ^\circ\text{C} \leq 1100$ на воздухе. Проводимость обоих соединений понижается при увеличении температуры, что указывает на металлический тип проводимости. Введение железа в подрешетку кобальта приводит к уменьшению электропроводности в указанном интервале температур. Это связано с уменьшением кислородной нестехиометрии при увеличении содержания железа, и как следствие, понижением концентрации электронных дефектов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы»